

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-112618

⑫ Int.Cl.
C 01 G 23/00識別記号 庁内整理番号
6977-4G

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 変成されたチタン酸化合物の製造方法

⑮ 特 願 昭58-220351

⑯ 出 願 昭58(1983)11月21日

⑰ 発明者 森本 琢郎 京都市伏見区東奉行町1番地

⑰ 発明者 西内 紀八郎 徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学薬品株式会社徳島工場内

⑰ 発明者 和田 窓一 徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学薬品株式会社徳島工場内

⑰ 出願人 大塚化学薬品株式会社 大阪市東区豊後町10番地

⑰ 代理人 弁理士 三枝 英二 外2名

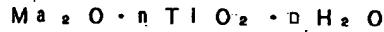
明細書

発明の名称 変成されたチタン酸化合物の製造方法

特許請求の範囲

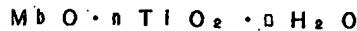
① (1)

(a) 一般式



(式中 M_a はアルカリ金属、 n は1~10の整数、 \square は0又は1~10の整数を示す。) で表わされるチタン酸アルカリ化合物及び

(b) 一般式



(式中 M_b はアルカリ土類金属を示す。 n 及び \square は前記と同じ。) で表わされるチタン酸アルカリ土類化合物

からなる群から選ばれた1粒又は2粒以上の混 合物もしくは共晶物からなるチタン酸化合物と

(2) 一般式



(式中 M は周期表の第Ⅲ族、第Ⅳ族及び第Ⅴ

族からなる群から選ばれる炭素以外の元素を示す。 z は M の原子量に相当する整数を示す。) で表わされる炭化物の1粒又は2粒以上の混合物を非還元雰囲気下で加熱することを特徴とする変成されたチタン酸化合物の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、変成されたチタン酸化合物の製造方法に関する。

近年、チタン酸アルカリ化合物及びチタン酸アルカリ土類化合物は、セラミックス材料、複合材料の補強剤として着目され、各般工業材料として利用されているが、これらチタン酸化合物を変成して導電化、着色化することはチタン酸化合物の耐熱性、補強性を活用した機能性複合材料の開発のための大きな課題とされている。

本発明の目的は、チタン酸化合物を変成して導電化、着色化し得る新しい方法を提供することにある。

即ち本発明は、

(1)

(a) 一般式



(式中 M_a はアルカリ金属、 n は1~10の整数、 \square は0又は1~10の整数を示す。)

で表わされるチタン酸アルカリ化合物及び

(b) 一般式



(式中 M_b はアルカリ土類金属を示す。 n 及び \square は前記に同じ。)

で表わされるチタン酸アルカリ土類化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物もしくは共晶物からなるチタン酸化合物と

(2) 一般式



(式中 M は周期律表の第Ⅲ族、第Ⅳ族及び第Ⅴ族からなる群から選ばれる炭素以外の元素を示す。 z は M の原子価に相当する整数を示す。) で表わされる炭化物の1種又は2種以上の混合物を非酸化雰囲気下で加熱することを特

徴とする変成されたチタン酸化合物の製造方法に係る。

本発明の方法は、下記に示す利点を有している。

(1) チタン酸化合物の色調変性又は導電性変成が容易に行なわれ、耐熱性等の他の諸性質はなんら損失されていないチタン酸化合物を製造し得る。

(2) 冷却空気下での加熱は不要であり、安全面で優れており、また変成処理方法が簡易である。

(3) 得られる変成チタン酸化合物に混入している原鉱素材として用いた炭化物を分離する工程は不要であり、該原鉱素材から脱離された物質は耐熱性に優れ且つ導電性を低下させないので、該物質を混入したまま導電性触媒体とすることができます。

上記一般式(I)で表わされるチタン酸アルカリ化合物としては、例えばチタン酸リチウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸カリウム等の無水物及び水和物等が挙げられる。これらのうち、結晶形態が微細四端状を示し、複合材料として用いた

時に導電効果が優れ、且つ耐熱性の優れたチタン酸カリウム、より具体的には $K_2O \cdot 4TiO_2$ 、 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 、 $K_2O \cdot 8TiO_2$ 及びこれらとの水和物が産業利用面から適したものである。また上記一般式(II)で表わされるチタン酸アルカリ土類化合物としては、例えばチタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等の無水物及び水和物が例示される。本発明では上記一般式(I)、(II)で示される化合物を単独で使用してもよいし、これら2種以上の混合物や共晶物を使用することもできる。

また本発明で用いられる上記一般式(III)で表わされる炭化物としては、従来公知のものを広く使用でき例えば炭化ホウ素、炭化珪素、炭化チタン、炭化ゲルマニウム、炭化スズ、炭化鉛、炭化銅等、好ましくは炭化ホウ素、炭化珪素、炭化チタン等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上混合して用いられる。

本発明において、チタン酸化合物の変成初期は

充分説明されていないが、本発明のチタン酸化合物と一般式(III)の炭化物とを混合し、非酸化雰囲気中で加熱することにより、炭化物がチタン酸化合物の脱離剤として働き、チタン酸化合物を還元変成してチタン酸化合物に導電性を発現せたり、還元変色され、また炭化物も脱水素又は吸着付加されてチタン酸化合物の導電化された性質を低減せることはなく、複利用に有用な性質を示すものに変成されるものと推定される。

本発明において、チタン酸化合物と一般式(III)の炭化物との混合割合としては、チタン酸化合物、炭化物の粒度、利用目的等により異なり一概には言えないが、チタン酸化合物に含まれる結晶水以外の碳素一原子に対して炭化物中の炭素原子が通常0.01~10倍、好ましくは0.1~3倍となるように両者を混合するのがよい。炭化物の配合量が少なすぎると、本発明の所期の目的が発揮され難くなる傾向となる。また炭化物の配合量が多くなると、変成作業時の混合操作が煩雑になつたり加熱をはじめ余分のエネルギー等が必要とな

るので好ましくない。

尚本発明において、チタン酸化合物の変成後、残余の炭化物を分離する必要がある時は、チタン酸化合物の変成物と炭化物の比重差を利用して分離することができるが、通常は残余の炭化物が混在したままでも利用できる。

本発明において非酸化雰囲気とは、一酸化炭素等の還元ガス、窒素、ヘリウム、炭酸ガス等の不活性ガスの1種又は2種以上の混合ガスが実質的に90体積%以上含まれている非酸化雰囲気であり、特に窒素ガス、炭酸ガス雰囲気が好ましい。

本発明の加熱処理は、使用する材料、用途により異なるが、通常500~1500℃で2~600分、好ましくは800~1200℃で5~180分行なうことにより、変成されたチタン酸化合物を得ることができる。加熱処理するための加熱炉としては、特殊な炉は必要なく、通常用いられる加熱炉であれば任意のものが使用できる。

加熱操作の好ましい態様例としては、チタン酸化合物と炭化物の混合物を、単にそのまま加熱し

ても良いが、チタン酸化合物と炭化物の接触を良くするべく、チタン酸化合物及び炭化物ともに微細粉末状のものを均質混合したものを加熱するのが好ましく、またこれらチタン酸化合物と炭化物の粉末混合物にあつては、混合物中に空気が含まれるため、チタン酸化合物が変成される前に混在する空気により炭化物が消費され、変成に長時間を要したり、炭化物を多量に用いる必要が生じたり、変成が不充分又は不均一になりやすいため、チタン酸化合物と炭化物の混合物中に混在する空気を可能な限り除去するか又は非酸化系物質で置換するのが望ましい。

従つて、本発明ではチタン酸化合物と炭化物の混合物中に混在する空気の除去法として

- 1) これらの混合物を減圧下で加圧、圧縮して成型体とした後加熱する方法
 - 2) これら混合物に加熱により、非酸化系ガスに分解する結合剤と混練後、必要により加圧、圧縮して、成型後加熱する方法
- 等が好ましい。

は100部以下であり、結合剤の使用量が多すぎると変成時余分な加熱が必要であることと、残存する結合剤の分解物を除去する必要が生じことがあるため好ましくない。上記結合剤は非酸化系雰囲気で加熱することにより、残存物として炭化物が灰分として生成し、黒色に着色するが、導電変成には無害であるものが多いので、結合剤を適量使用する限りは、結合剤の分解物を特に分離、除去する操作を要せず、実用に供し得る。

本発明では、チタン酸化合物、炭化物の混合物に加熱時焼結して結合剤として働く焼結性結合剤を併用することもできる。

本発明は、チタン酸化合物、炭化物、焼結性結合剤及び必要により成型の為に必要な結合体の混合物を成型後非酸化系雰囲気下で加熱することにより、チタン酸化合物が変成されると同時に焼結性結合剤により、焼成型され、導電性を示す焼成型体を得ることができる。

チタン酸化合物、炭化物及び結合剤の混合物を成型する方法としては、通常用いられる方法で均

質混合後、空気又は結合剤が蒸発又は分解しない温度範囲で加熱したものを、

1) 座屈成型器を用い、成型金型中に充填後圧縮成型する方法

2) 造粒成型器を用いて造粒、園粒又はフレーク化する方法

3) 鋳削成型器を用いてタブレット化する方法

4) 座屈ロール間を通してシート化する方法

等任意の成型方法が適用できるが、変成時の加熱の均一性、加熱効率の観点から、表面積が大きくなるよう成型したものが好ましい。加熱方法や装置により異なるが、成型品の肉厚を大きくすると、加熱時、成型品の温度勾配が大きくなり、加熱むら、即ち変成むらが生じることがあるので、加熱むらが生じない範囲に成型体の肉厚を規制すべきである。

以下に実施例を掲げる。

実施例 1

チタン酸カリ（大塚化学薬品製；テイスモD）30と炭化珪素粉末10を乳液で良く混合した。

分間空気置換後、窒素導入下表1に示す温度及び時間で加熱変成を行なつた。

得られたチタン酸カリと炭化珪素の混合物の旋削の性質を表1に示した。

尚比較のため炭化珪素を用いず、チタン酸カリのみで行なつた結果を比較例1として表1に示した。

表 1

実施例	変成条件		色 因		導電性	
	温 度 (℃)	時 間 (分)	変成前	変成後	変成前	変成後
実施例 2	1000	30	灰白色	暗紫色	無し	有り
3	1050	20	灰白色	暗紫色	無し	有り
4	1050	30	灰白色	暗紫色	無し	有り
5	1100	15	灰白色	暗紫色	無し	有り
6	1150	10	灰白色	暗紫色	無し	有り
比較例 1	1050	30	灰白色	灰白色	無し	無し

得られた試料を容積30mlの高純度アルミニナ製の舟型ルツボに入れ、これを前もって窒素置換後50ml/分で窒素導入を焼け、炉内温度を1100℃に保持した高純度アルミニナ製管状電気炉（管の内径50mm、長さ10m）内に移し2時間加熱処理後、窒素導入下で空氣まで冷却して取り出すと、青白色に変色した変成チタン酸カリが得られた。

尚、比較のため、炭化珪素粉末を添加しない系、即ちチタン酸カリのみを同一条件で加熱、変成処理を行なつたものは、色調がもとのままの白色を示し、何ら変化が認められなかつた。

実施例 2～6 及び比較例 1

実施例1と同法で四邊したチタン酸カリと炭化珪素粉末の混合物を鋸削剂旋削器を用い、減圧下、150kg/cm²で30分間加圧し、直徑10mm、厚さ1mmのチタン酸カリと炭化珪素の混合物からなる旋削を成型した。

上述方法で四邊した旋削を白金皿ポートに移し、実施例1と同じ電気炉を用い、電気炉入口で30

注 1)

表1中、導電性の評価はデジタルマルチメーターTR6841（タケダ理研社製）を用い、旋削の両面に電極を接した時の固定抵抗が10Ω以上のものを導電性無し、10ΩΩ以下のものを導電性有りとした。

実施例 7

チタン酸カリ（実施例1と同じ）4g、炭化珪素1g及び結合剤として流動パラフィン0.5gを添加したものを乳液で良く混合後金型成型器中に充填、20kg/cm²で3分間加圧成型して、直徑10mm、長さ40mmの円柱状の成型体を得た。得られた成型体を白金ボードに移し、30分間脱気、窒素置換ののち、1150℃、30分間窒素ガスを50ml/min導入下で加熱変成することにより、暗紫色を呈し、若干空洞を有し、密度が15%低下した円柱体が得られた。

この円柱体の両面に、銀ペーストを塗布後、実施例2と同様で導電性を測定したところ、2.8

$\times 10^3$ Ωであり、下式を用いた

$$\text{固定抵抗} (\Omega) \times \text{電極面積} (\text{cm}^2)$$

$$\text{体積抵抗率} = \frac{\text{電極面積} (\text{cm}^2)}{\text{電極間距離} (\text{cm})}$$

体積抵抗率は $5.50 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ であった。

尚、比較の為炭化珪藻を用いない以外、実施例 7 と同法で行なつたところ、加熱処理前と全く変化なく、灰白色の状態を示し、また、結合剤を用いないものは、 20 kg/cm^2 、3分間の成型処理では円柱状の成型体が得られず、崩壊しやすかつた。

実施例 8 ~ 17

チタン酸化物の粒度、炭化物の粒度及び使用量、結合剤の粒度及び使用量、加熱温度、時間等を表 2、表 3 に示すように変化させる以外、実施例 7 と同法で成型体を作成し、変成した結果を表 3 に示した。

比較例 2 ~ 3

実施例 16、17において炭化珪藻及び滑動パラフィンを用いない以外、以下同法で行なつた結果を比較例 2、3として表 2、表 3 に示した。

表 2

	チタン酸化物			炭化物			結合剤		
	粒度 (μ)	量 (g)	粒度 (μ)	量 (g)	粒度 (μ)	量 (g)	粒度 (μ)	量 (g)	粒度 (μ)
実施例 8 チタン酸カリ (ティスマル)	4	炭化珪藻	0.5	滑動パラフィン	1.0				
9 "	4	"	1	"	1	"	1.0		
10 "	4	"	1	エチレングリコール	1.0				
11 "	4	"	1	水			1.2		
12 "	4	炭化チタン	2	滑動パラフィン	1.3				
13 チタン酸カリ (ティスマル)	4	炭化珪藻	1	ポリアクリル	0.6				
14 "	4	炭化チタン	2	アクリル酸脂	0.3				

結果を比較例 2、3 として表 2、表 3 に示した。

	チタン酸化物			炭化物			結合剤		
	粒度 (μ)	量 (g)	粒度 (μ)	量 (g)	粒度 (μ)	量 (g)	粒度 (μ)	量 (g)	粒度 (μ)
実施例 15 チタン酸バリウム	4	炭化珪藻	1	滑動パラフィン	0.8				
16 "	4	"	1	"	0.8				
17 "	4	"	2	"	1.2				
比較例 2 "	4	"	-	-	-				
比較例 3 "	4	"	-	-	-				

表 3

	温度(℃)	時間(分)	色調	変成物からなる成型体の導電性(Ω)
			変成前	変成後
実施例	8 900	30	灰白色	淡紫色 6. 9×10 ⁸
	9 1100	30	"	青紫色 2. 4×10 ⁴
	10 1150	20	"	深紫色 4. 7×10 ³
	11 1100	60	"	青紫色 7. 1×10 ⁴
	12 1150	30	暗紫色	黑紫色 1. 4×10 ⁹
	13 1100	30	"	青紫色 3. 7×10 ⁴
	14 1150	20	"	黑紫色 1. 9×10 ¹

	温度(℃)	時間(分)	色調	変成物からなる成型体の導電性(Ω)
			変成前	変成後
実施例15	1000	30	暗紫色	灰色 9. 1×10 ⁷
	16 1200	30	"	暗褐色 4. 2×10 ⁵
	17 1200	30	"	" 3. 1×10 ⁵
比較例	2 1200	30	"	灰白色 "
	3 1200	30	"	" "

(以 上)